

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : <b>A61K 7/13</b>		A1	(11) International Publication Number: <b>WO 95/01772</b> (43) International Publication Date: <b>19 January 1995 (19.01.95)</b>
(21) International Application Number: <b>PCT/EP94/02077</b>		(81) Designated States: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LV, MD, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) International Filing Date: <b>27 June 1994 (27.06.94)</b>			
(30) Priority Data: <b>2020/93 5 July 1993 (05.07.93) CH</b>		Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	
(71) Applicant (for all designated States except US): CIBA-GEIGY AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basle (CH).			
(72) Inventor; and			
(75) Inventor/Applicant (for US only): MÖCKLI, Peter [CH/CH]; Sandgrubenstrasse 13, CH-4124 Schönenbuch (CH).			
(54) Title: PROCESS FOR DYEING KERATIN-CONTAINING FIBRES			
(57) Abstract			
Keratin-containing fibres, in particular human hair, are dyed using dyes of formulae (1) to (6) indicated in claim 1. These dyes make it possible to dye by the trichromatic principle even in dark shades.			

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GB	United Kingdom	MR	Mauritania
AU	Australia	GE	Georgia	MW	Malawi
BB	Barbados	GN	Guinea	NE	Niger
BE	Belgium	GR	Greece	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	HU	Hungary	NO	Norway
BG	Bulgaria	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IT	Italy	PL	Poland
BR	Brazil	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KE	Kenya	RO	Romania
CA	Canada	KG	Kyrgyzstan	RU	Russia Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxembourg	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LV	Latvia	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DE	Germany	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	US	United States of America
FI	Finland	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

### Process for dyeing keratin-containing fibres

The present invention relates to a process for dyeing keratin-containing fibres, in particular human hair, with cationic dyes.

By far the largest proportion of all hair dyeings are carried out, even today, using so-called "oxidation colours", which involves applying small, colourless precursor molecules to the hair and reacting them by an oxidation process to form larger, coloured molecules.

Although this produces the most durable ("permanent") colourings, increasing reservations are being voiced about possible toxicological risks posed not only by the substances used as starting materials but also by the oxidation intermediate and end products, whose precise composition is virtually uncontrollable. Further disadvantages are the relatively complicated use and in particular also the hair damage due to the aggressive chemicals used.

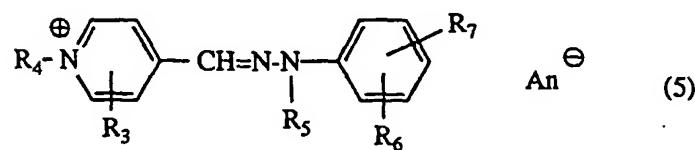
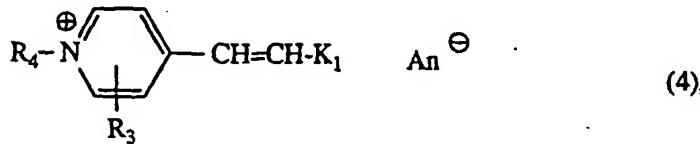
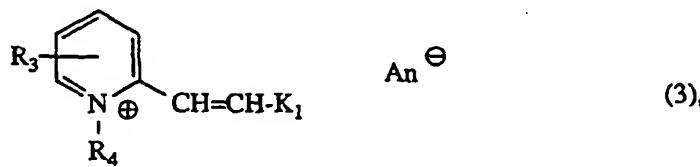
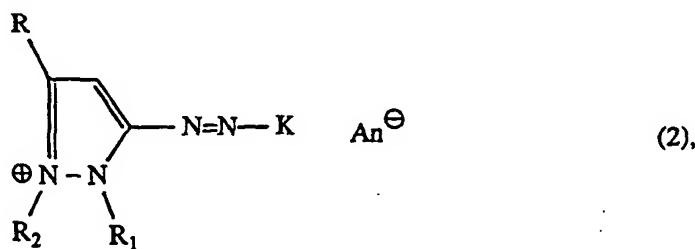
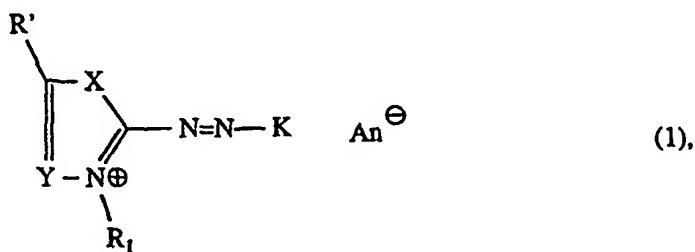
The other, so-called "semipermanent" and "temporary" colourings involve the use of ready-prepared dyes, primarily uncharged disperse dyes and relatively sparingly water-soluble acid dyes. Cationic dyes, by contrast, play only a very minor part. As the terms "semipermanent" and "temporary" indicate, these colourings only have a medium to poor fastness level. Especially the cationic dyes have a reputation for poor hydrolysis and light resistance and for uneven colouring of the hair, for example between root and tip (see: John F. Corbett: The Chemistry of Hair-care Products, JSDC August 1976, p. 290). In addition, the known cationic dyes have an insufficient build-up; i.e., even if increased amounts are used, it is impossible to exceed a certain, relatively low, colour strength. For instance, it is not possible to achieve a deep black coloration with the most important cationic hair dyes Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 and Basic Brown 17 which are used in practice. For the same reason it is difficult to tint relatively dark natural hair with these dyes.

It has now been found that surprisingly cationic dyes of the below-indicated formulae have none of these disadvantages. They can be used to achieve in a very simple way and under gentle conditions very deep dyeings having excellent light, shampooing and crock

- 2 -

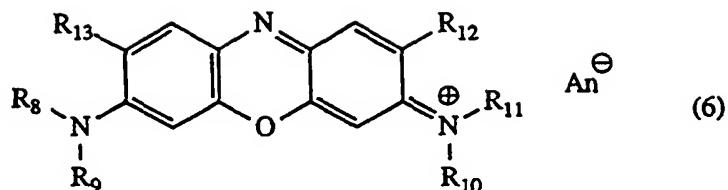
fastness properties. Owing to their extremely clean shades, they also extend the range of possible mixed shades considerably, especially in the direction of the increasingly important brilliant fashion colours.

The present invention accordingly provides a process for dyeing keratin-containing fibres, which comprises treating the fibres with a dye of the formula



- 3 -

or



where

X is -O-, -S- or  $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$ ,

Y is -CH=,  $\begin{array}{c} \text{C=} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$  or -N=,

R is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, Cl or nitro,

R' is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, Cl, nitro, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>monoalkylamino or di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkylamino,

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each independently of the other unsubstituted or OH-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy-, halogen-, CN-, amino-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>monoalkylamino- or di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkylamino-substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl,

R<sub>3</sub> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl or CN,

R<sub>4</sub> is unsubstituted or OH- or CN-substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl,

R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl,

R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are each independently of the other hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy, or R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or 6-membered ring,

R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub> are each independently of the others hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, with the proviso that at least one of these 4 substituents is C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl and that not all four substituents are ethyl,

R<sub>12</sub> and R<sub>13</sub> are each independently of the other hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy,

K is the radical of a coupling component of the aniline or phenol series or the radical of a heterocyclic coupling component,

K<sub>1</sub> is the radical of an aromatic or heterocyclic amine, and

An<sup>⊖</sup> is a colourless anion, with the proviso that, in the dyes of the formula (1), K is not a radical of N,N-dimethylaniline when X is  $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , Y is -N= and R and R<sub>1</sub> are each

- 4 -

methyl.

For the purposes of the present invention, alkyl radicals are generally straight-chain or branched C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl groups. Suitable are for example methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl or tert-butyl.

Suitable alkoxy radicals are those having 1 to 4 carbon atoms, e.g. methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy or tert-butoxy.

Halogen is to be understood as meaning fluorine, bromine, iodine or in particular chlorine.

If R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are combined with the nitrogen atom and two carbon atoms joining them together into a 5- or 6-membered ring, this ring may contain a further heteroatom, for example oxygen or sulfur. Moreover, the ring may be substituted, for example by hydroxyl, alkoxy, alkyl, halogen, CN or phenyl, or carry a further fused-on benzene ring. Preferred rings formed by R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, the linked carbon atoms and the nitrogen atom are pyrroline, dihydrooxazine and di- or tetrahydropyridine rings carrying 0 to 4 methyl groups.

Suitable anions An<sup>⊖</sup> include organic as well as inorganic anions, for example chloride, bromide, sulfate, hydrogensulfate, methosulfate, phosphate, borotetrafluoride, carbonate, bicarbonate, oxalate, formate, acetate, propionate, lactate or complex anions, such as the anion of zinc chloride double salts.

The anion is generally given by the method of preparation. Preferred anions are chloride, sulfate, hydrogensulfate, methosulfate, phosphate, formate, acetate or lactate.

To dye by the process of the invention it is preferable to use a dye of the formula (1) where R' is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>alkyl, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>monoalkylamino or di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>alkylamino or a dye of the formula (1) where R<sub>1</sub> is unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl.

It is likewise preferable to use dyes of the formula (2) where R is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl or a dye of the formula (2) where R<sub>1</sub> is unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl.

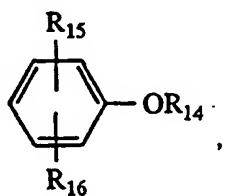
Of the dyes of the formula (1), preference is given to those where X is —N— and

R<sub>2</sub>

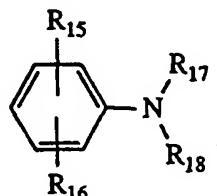
- 5 -

especially those where X is  $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$  and Y is -CH=.

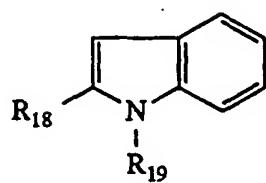
In the dyes of the formula (1), K is in particular the radical of a coupling component of the formula



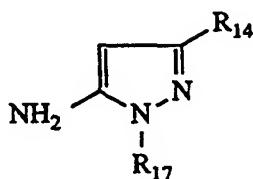
(7)



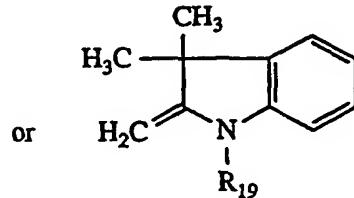
(8)



(9)



(10)



(11)

where

R<sub>14</sub> is hydrogen or unsubstituted or OH-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy-, halogen-, CN-, amino-,

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>monoalkylamino- or di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkylamino-substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl,

R<sub>15</sub> and R<sub>16</sub> are each independently of the other hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy or halogen,

R<sub>17</sub> and R<sub>18</sub> are each independently of the other hydrogen, unsubstituted or OH-,

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy-, halogen-, CN-, amino-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>monoalkylamino- or

di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkylamino-substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, or

R<sub>17</sub> and R<sub>18</sub> are together with the nitrogen atom joining them together a 5- or 6-membered ring, or

R<sub>15</sub> and R<sub>17</sub> are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or 6-membered ring, or

R<sub>16</sub> and R<sub>18</sub> are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or 6-membered ring, and

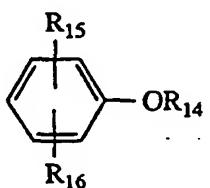
R<sub>19</sub> is hydrogen or unsubstituted or OH-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy-, halogen-, CN-, amino-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>monoalkylamino- or di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkylamino-substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl.

- 6 -

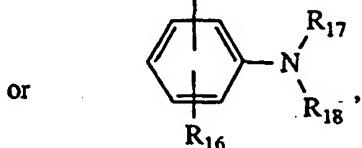
If  $R_{17}$  and  $R_{18}$  are to combine with the nitrogen atom joining them together into a 5- or 6-membered ring, this ring is in particular a pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring. These rings can be further substituted, for example by  $C_1$ - $C_4$ alkyl or  $C_1$ - $C_4$ alkoxy. Preference, however, is given to the unsubstituted rings.

If  $R_{15}$  and  $R_{17}$  or  $R_{16}$  and  $R_{18}$  are combined with the nitrogen atom and the two carbon atoms joining them together into a 5- or 6-membered ring, this ring may contain a further heteroatom, for example oxygen or sulfur. Moreover, the ring may be substituted, for example by hydroxyl, alkoxy, alkyl, halogen or CN, or carry a further fused-on benzene ring. Preferred rings formed by  $R_{15}$  and  $R_{17}$ , or  $R_{16}$  and  $R_{18}$  and the carbon atoms joining them together and the nitrogen atom are pyrroline, dihydrooxazine and di- or tetrahydropyridine rings carrying 0 to 4 methyl groups.

In particular K is the radical of a coupling component of the formula



(7)



(8)

where

$R_{14}$  is hydrogen or unsubstituted  $C_1$ - $C_4$ alkyl,

$R_{15}$  and  $R_{16}$  are each independently of the other hydrogen,  $C_1$ - $C_4$ alkyl,  $C_1$ - $C_4$ alkoxy or halogen,

$R_{17}$  and  $R_{18}$  are each independently of the other hydrogen or unsubstituted  $C_1$ - $C_4$ alkyl, or  $R_{17}$  and  $R_{18}$  are together with the nitrogen atom joining them together a pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring, or

$R_{15}$  and  $R_{17}$  are together with the nitrogen and carbon atom joining them together a pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring, or

$R_{16}$  and  $R_{18}$  are together with the nitrogen and carbon atom joining them together a pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring, and

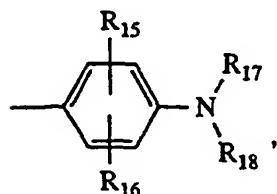
$R_{19}$  is hydrogen or unsubstituted  $C_1$ - $C_4$ alkyl.

- 7 -

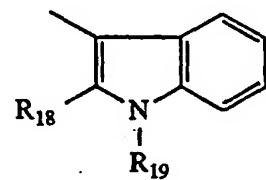
Of very particular interest for the process of the invention are dyes of the formula (1) or (2) where K is the radical of a coupling component of the formula (7) or (8) where R<sub>14</sub> is methyl or ethyl, R<sub>15</sub> and R<sub>16</sub> are each independently of the other hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy or chlorine, R<sub>17</sub> and R<sub>18</sub> are each independently of the other hydrogen, methyl or ethyl, and R<sub>19</sub> is hydrogen, methyl or ethyl.

Preference is also given to using a dye of the formula (3), (4) or (5) where R<sub>3</sub> is hydrogen or methyl or a dye of the formula (3), (4) or (5) where R<sub>4</sub> is unsubstituted or hydroxyl-substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, in particular methyl.

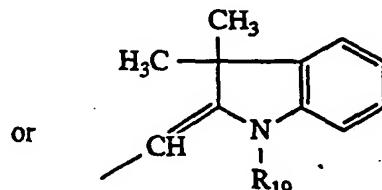
In the dyes of the formula (3) and (4), K<sub>1</sub> is in particular the radical of an amine of the formula



(12)



(13)



(14)

where

R<sub>15</sub> and R<sub>16</sub> are each independently of the other hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy or halogen,

R<sub>17</sub> and R<sub>18</sub> are each independently of the other hydrogen, unsubstituted or OH-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy-, halogen-, CN-, amino-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>monoalkylamino- or di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkylamino-substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, or

R<sub>17</sub> and R<sub>18</sub> are together with the nitrogen atom joining them together a 5- or 6-membered ring, or

R<sub>15</sub> and R<sub>17</sub> are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or 6-membered ring, or

R<sub>16</sub> and R<sub>18</sub> are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or 6-membered ring, and

R<sub>19</sub> is hydrogen or unsubstituted or OH-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy-, halogen-, CN-, amino-,

- 8 -

$C_1-C_4$ monoalkylamino- or di- $C_1-C_4$ alkylamino-substituted  $C_1-C_4$ alkyl,  
and in particular the radical of an amine of the formula (12), (13) or (14), where  
 $R_{15}$  and  $R_{16}$  are each independently of the other hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy  
or chlorine, or  
 $R_{15}$  and  $R_{17}$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a  
pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring,  
 $R_{17}$  and  $R_{18}$  are each independently of the other hydrogen, methyl or ethyl, and  
 $R_{19}$  is hydrogen, methyl or ethyl.

If the process of the invention is carried out using a dye of the formula (5), it is in  
particular a dye of the formula (5) where

$R_5$  is hydrogen or methyl and  $R_6$  and  $R_7$  are each independently of the other hydrogen,  
 $C_1-C_2$ alkyl or  $C_1-C_2$ alkoxy, or  
 $R_5$  and  $R_6$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a  
pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring.

Of the dyes of the formula (6), preference is given to using those where

$R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  and  $R_{11}$  are each independently of the others hydrogen or  $C_1-C_2$ alkyl, with the  
proviso that at least one of these 4 substituents is  $C_1-C_2$ alkyl and that not all four  
substituents are ethyl, and

$R_{12}$  and  $R_{13}$  are each independently of the other hydrogen,  $C_1-C_2$ alkyl or  $C_1-C_2$ alkoxy.

The dyes used according to the invention are known or can be prepared in a manner  
known per se.

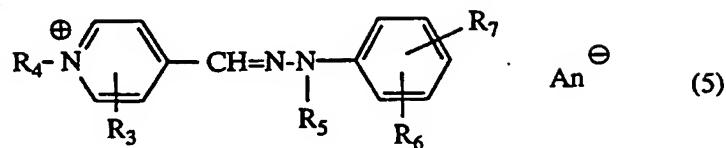
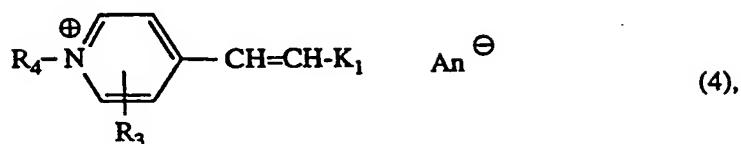
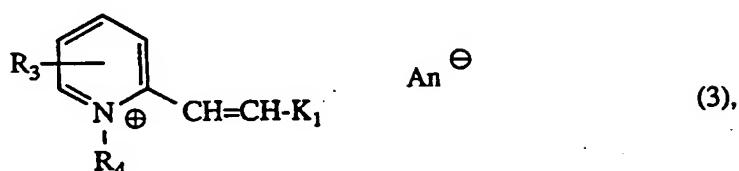
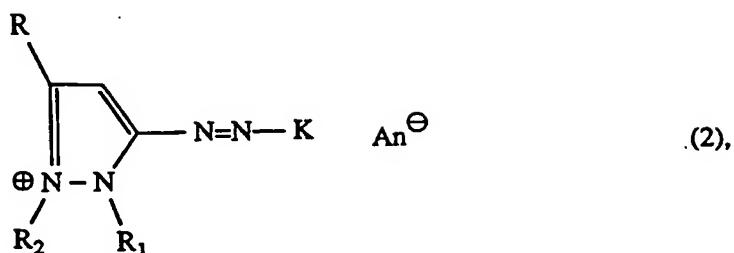
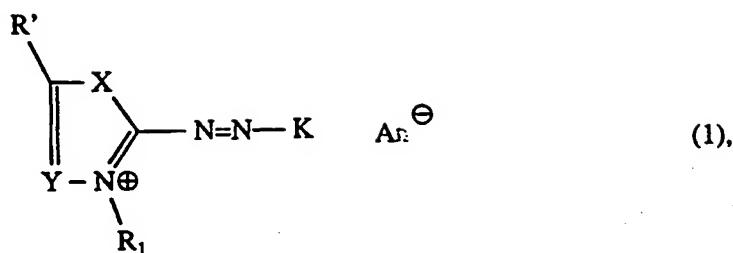
The present invention furthermore provides a process for dyeing keratin-containing fibres,  
which comprises treating the fibres with a mixture of at least two cationic dyes having a  
delocalized positive charge and a cation weight below 300, preferably below 280.

Preference is given to using a mixture of at least three cationic dyes with a delocalized  
positive charge and a cation weight below 280 and in particular a mixture of a yellow, a  
red and a blue cationic dye with delocalized positive charge and a cation weight below  
280.

A very particularly preferred embodiment of the novel process for dyeing  
keratin-containing fibres comprises treating the fibres with a mixture of at least two

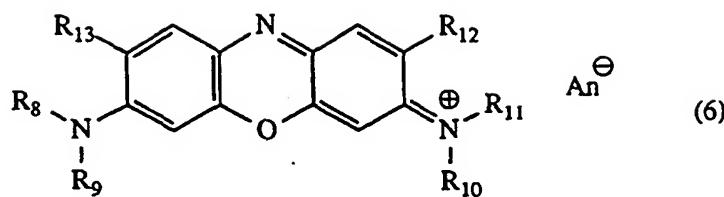
- 9 -

cationic dyes of the formula



or

- 10 -



where

X is -O-, -S- or  $\begin{array}{c} | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$ ,

Y is  $-\text{CH}=$ ,  $\begin{array}{c} | \\ \text{C=} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$  or  $-\text{N}=$ ,

R is hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl, Cl or nitro,

R' is hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl, Cl, nitro, amino,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ monoalkylamino or di- $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkylamino,

$\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are each independently of the other unsubstituted or OH-,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkoxy-, halogen-, CN-, amino-,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ monoalkylamino- or di- $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkylamino-substituted  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl,

$\text{R}_3$  is hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl or CN,

$\text{R}_4$  is unsubstituted or OH- or CN-substituted  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl,

$\text{R}_5$  is hydrogen or  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl,

$\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are each independently of the other hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl or  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkoxy, or  $\text{R}_5$  and  $\text{R}_6$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or 6-membered ring,

$\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  and  $\text{R}_{11}$  are each independently of the others hydrogen or  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl,

$\text{R}_{12}$  and  $\text{R}_{13}$  are each independently of the other hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl or  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkoxy,

K is the radical of a coupling component of the aniline series or the radical of a heterocyclic coupling component,

$\text{K}_1$  is the radical of an aromatic or heterocyclic amine, and

$\text{An}^\ominus$  is a colourless anion.

The process of the invention is suitable for dyeing furs and also animal and human hair, especially live human hair and domestic animals' hair. As a consequence of the high affinity and the good water solubility of the dyes used, it is possible to do the dyeing at room temperature from aqueous solutions without any assistants whatsoever.

- 11 -

However, it is also possible to use any assistants customary for cationic dyes used in the dyeing of hair, for example wetting agents, swelling agents, penetration aids or scents. In addition, the dyes can be incorporated into shampoos, creams, gels or pastes. Such cosmetic formulations for dyeing hair comprising at least one dye of the above-indicated formulae (1) to (6) and also assistants form a further part of the subject-matter of the present invention.

It has been found that the dyeing effect of the dyes used depends relatively little on the formulation of the dyes.

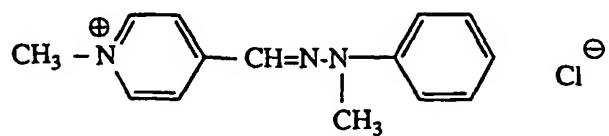
A particular advantage of the dyes used according to the invention for dyeing hair is that, owing to the good build-up of the dyes, the colourings can be prepared by the trichromatic principle; that is, it is possible by using a yellow, a red and a blue dye in suitable mixtures of these dyes to achieve virtually all shades. In addition, exact prediction of the shades obtained is possible, which is not the case with the so-called "oxidation dyes" owing to the varying composition of the end products.

Using colorimetric methods of measurement it is also possible to obtain on natural, unbleached hair predicted shades having regard to the hair's natural colour by determining its yellow, red and blue content and deducting it from the recipe of the desired shade. This is not feasible with the hair dyes previously used.

The colourings obtained are crock-, water-, wash- and light-fast and stable to permanent-deformation agents, for example thioglycolic acid.

The Examples which follow illustrate the invention. Parts and percentages are by weight. The temperatures are given in degrees Celsius.

**Example 1:** A braid-sewn strand of blond, natural, untreated human hair is dyed at 25°C for 5 minutes in a conventional manner with a dye emulsion containing 0.1 % of the dye of the formula

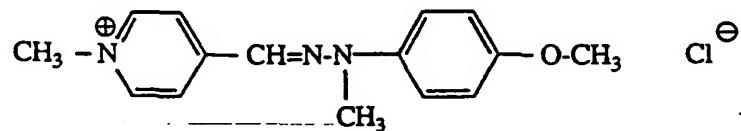


- 12 -

3.5 % of Cetearyl Alcohol  
 1.0 % of Ceteareth 80  
 0.5 % of glyceryl mono-di-stearate  
 3.0 % of stearamide DEA  
 1.0 % of stearamphopropylsulfonate  
 0.5 % of polyquaternium-6 and  
 water to 100 %.

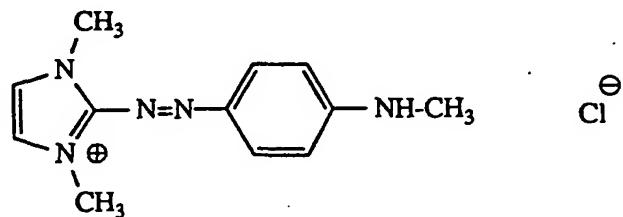
Then the hair is thoroughly rinsed with water and air-dried. The result is an intensive brilliant yellow colouring which is many times stronger than a colouring prepared with Basic Yellow 57 in the same way. The light, shampooing and friction fastness properties of the colouring according to the invention are excellent.

Example 2: Example 1 is repeated with the dye of the formula



affording an intensively golden yellow colouring with likewise excellent fastness properties.

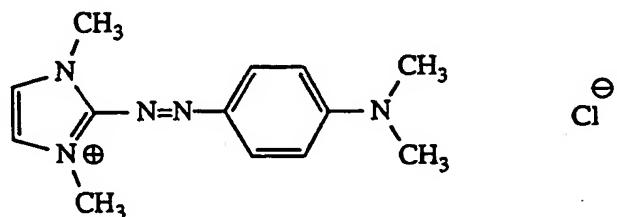
Example 3: A 1 % solution of the dye of the formula



in a surfactant base containing 10 % of cocoamphoglycinate and 90 % of water is applied to Chinese, bleached yak hair at 25°C for 5 minutes, and then the hair is thoroughly rinsed and air-dried. The intensively scarlet red colouring obtained is many times stronger than a comparative dyeing with Basic Red 76 and also of distinctly better light fastness.

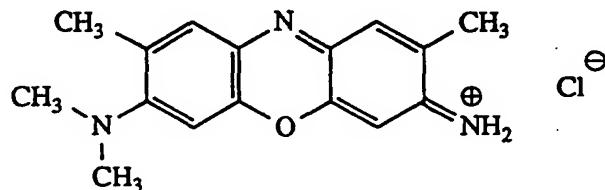
- 13 -

Example 4: A strand of medium brown, untreated human hair is dyed for 5 minutes at room temperature with a dye emulsion containing 0.1 % of the dye of the formula



and otherwise having the same composition as the dye emulsion of Example 1. Then the strand of hair is thoroughly rinsed with water and air-dried. The result is a very attractive chestnut-brown shade of the kind which is frequently desired. This shade is impossible to achieve with Basic Red 76 on account of the insufficient build-up of this dye.

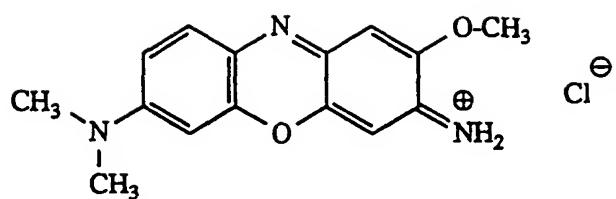
Example 5: A strand of bleached yak hair is dyed for 5 minutes at 25°C with a dye emulsion which contains 0.1 % of the dye of the formula



and otherwise has the same composition as the dye emulsion of Example 3. Then the strand of hair is thoroughly rinsed with water and air-dried. The blue colouring obtained is very significantly stronger and more brilliant than a dyeing with Basic Blue 99 prepared in the same way.

Example 6: Example 4 is repeated with the red dye replaced by the blue dye of the formula

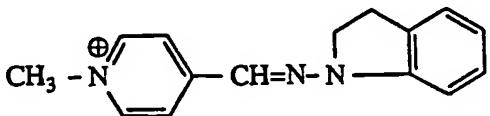
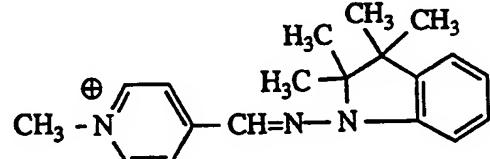
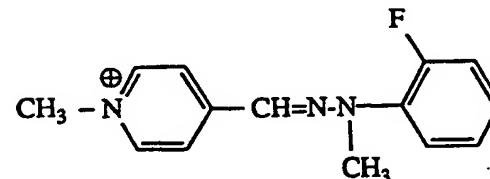
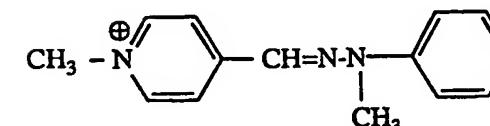
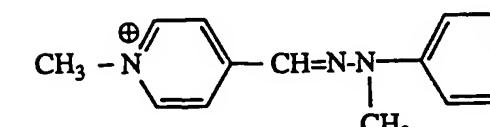
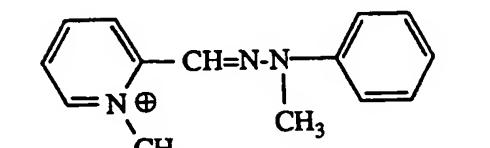
- 14 -



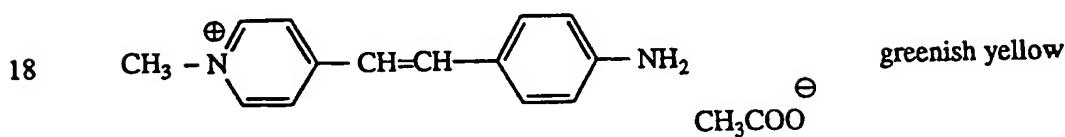
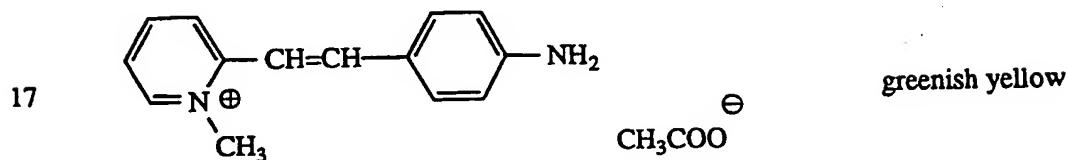
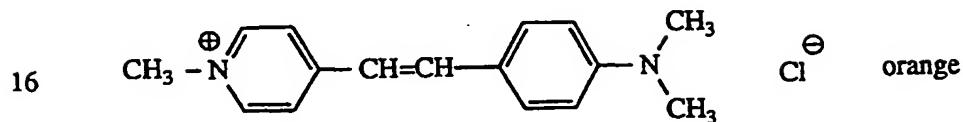
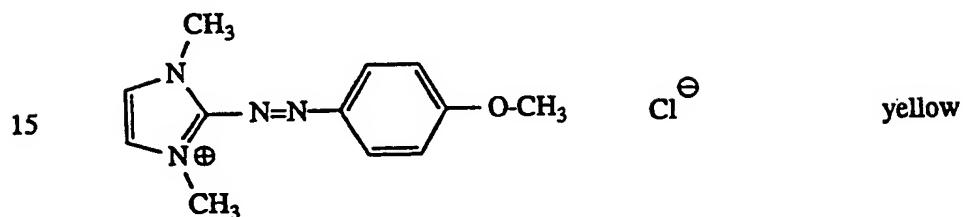
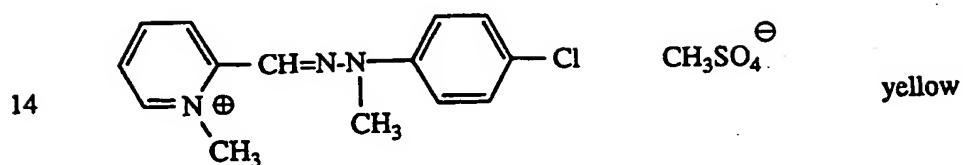
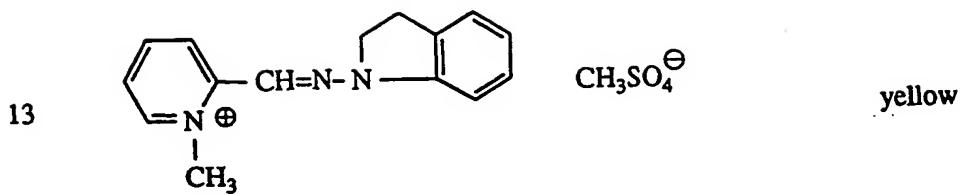
This shifts the original brown of the hair to a mattish brown hue which hides very well undesirable rust-red shades as frequently obtained following oxidation dyeings and lightenings. The scope for these tinting uses is much less with Basic Blue 99.

Examples 7-70: The method of Examples 1-3 is applied with the dyes listed below in the table, affording colourings on the hair in the specified hues.

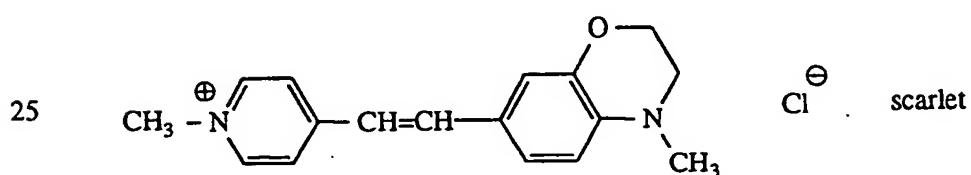
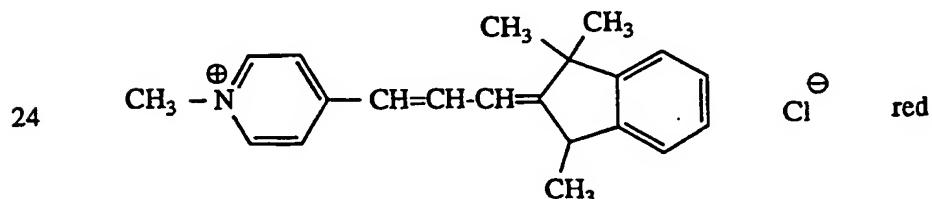
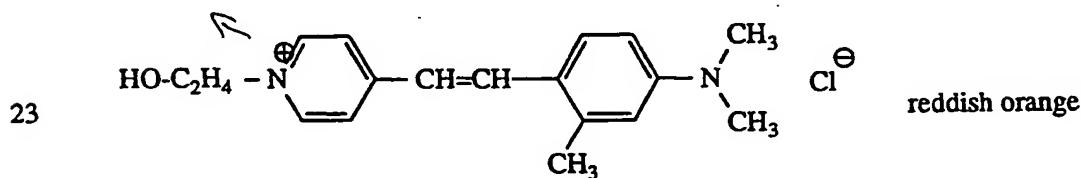
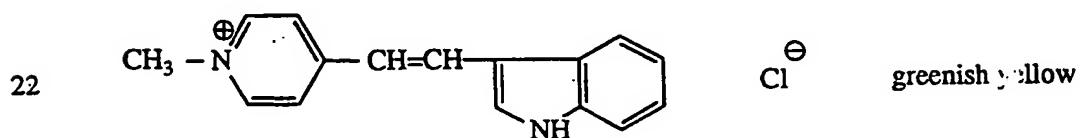
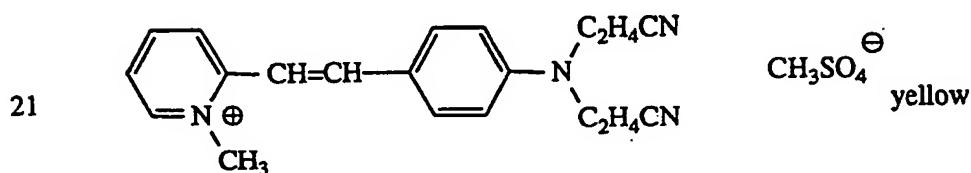
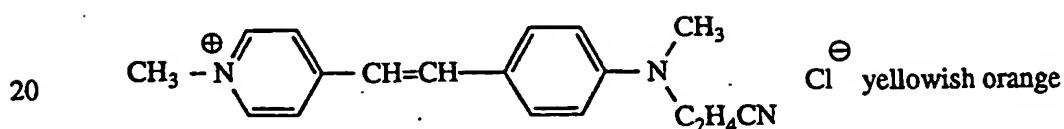
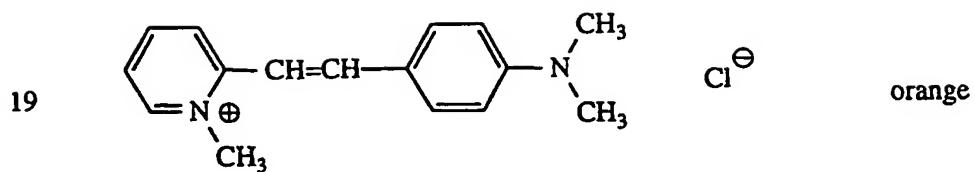
- 15 -

Example	Dye	Hue
7		$\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ yellow
8		$\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ yellow
9		$\text{Cl}^-$ yellow
10		$\text{Cl}^-$ yellow
11		$\text{Cl}^-$ yellow
12		$\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ yellow

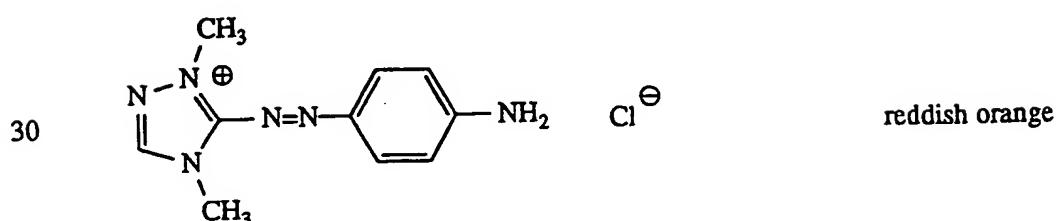
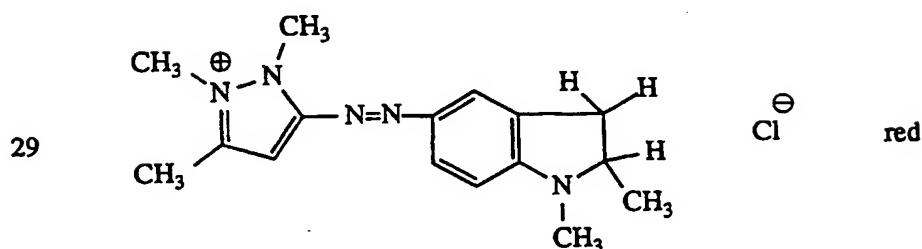
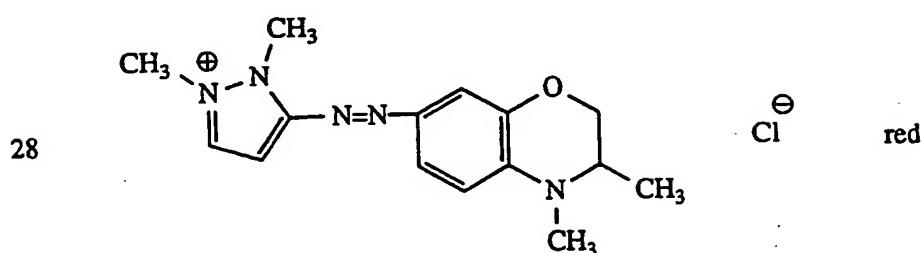
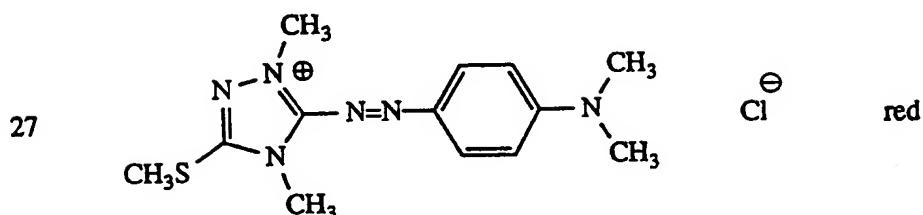
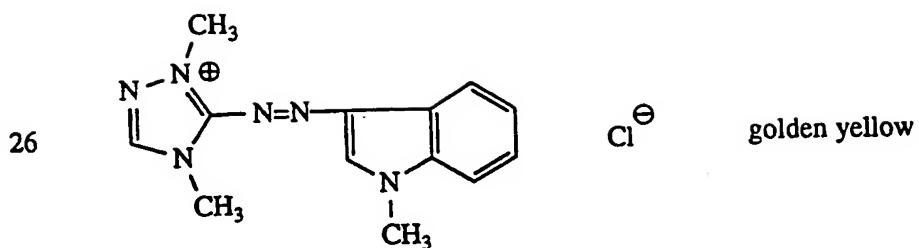
- 16 -



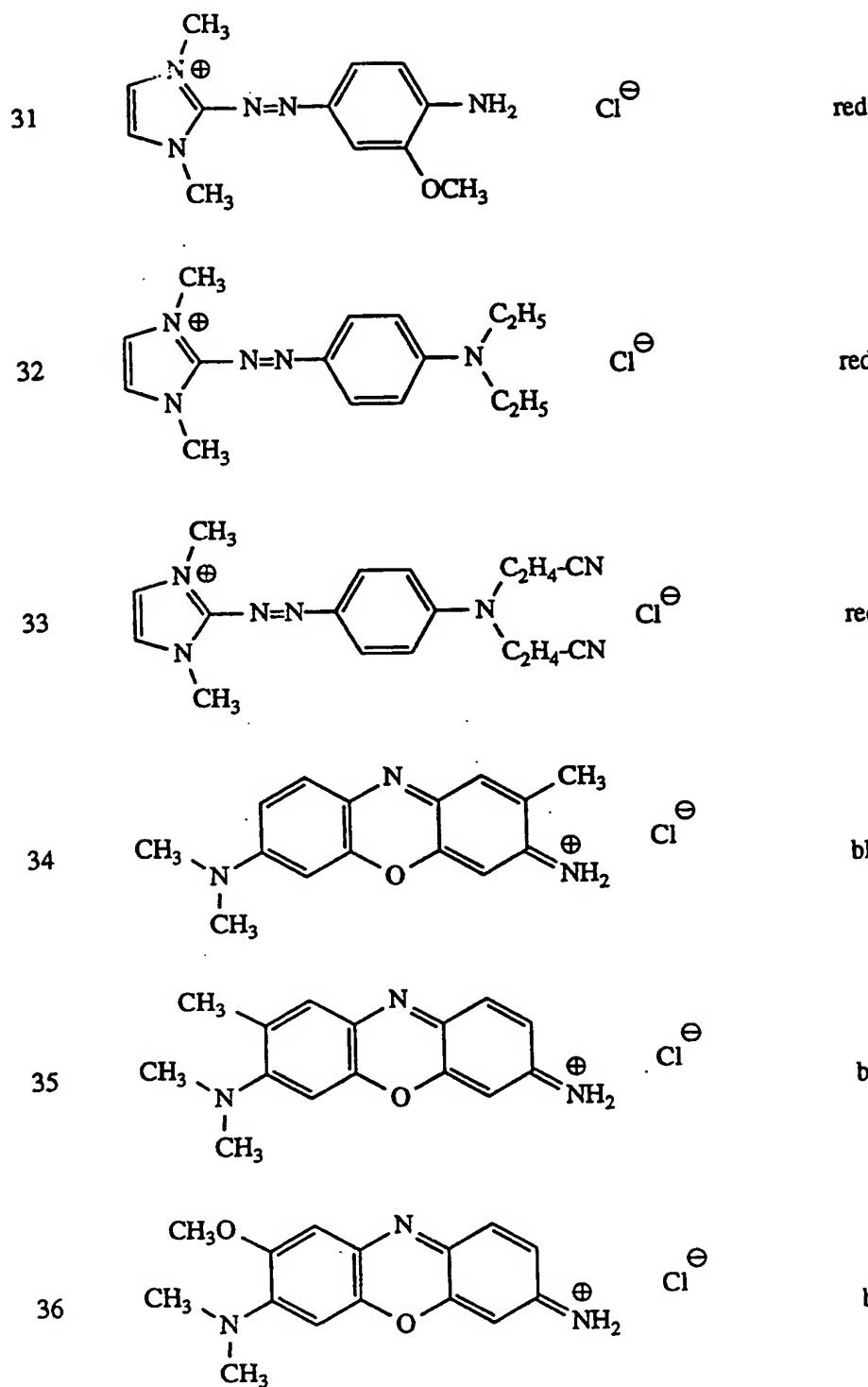
- 17 -



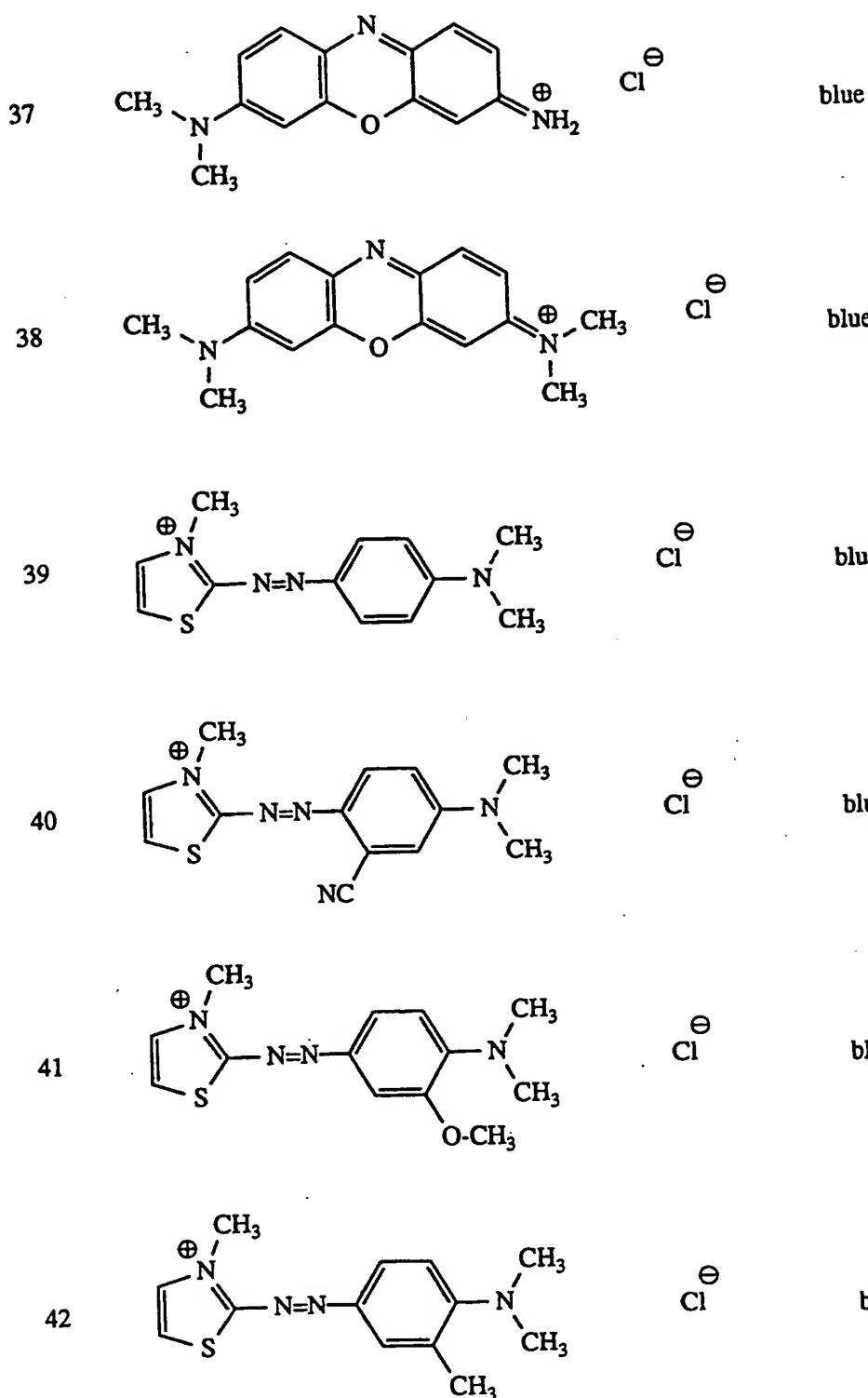
- 18 -



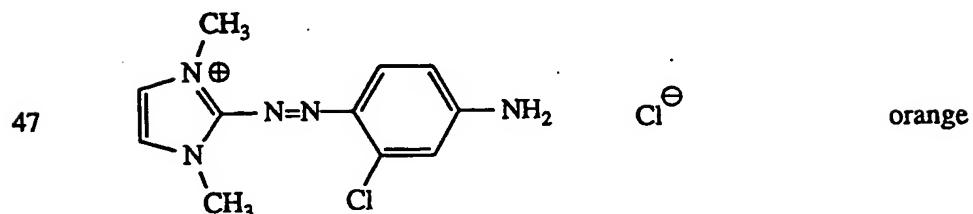
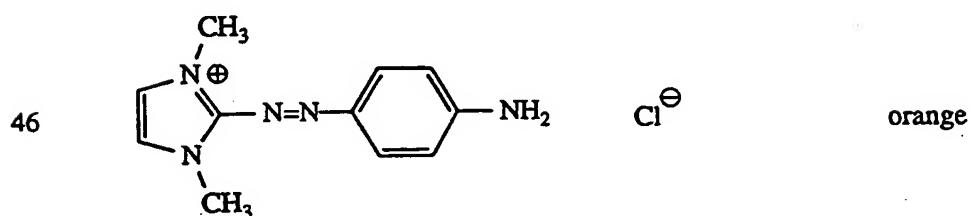
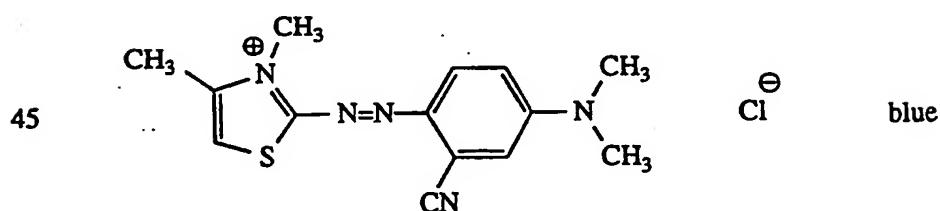
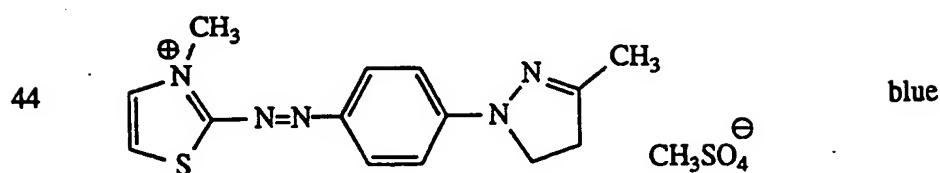
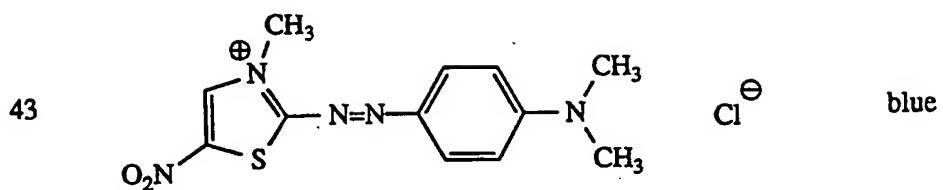
- 19 -



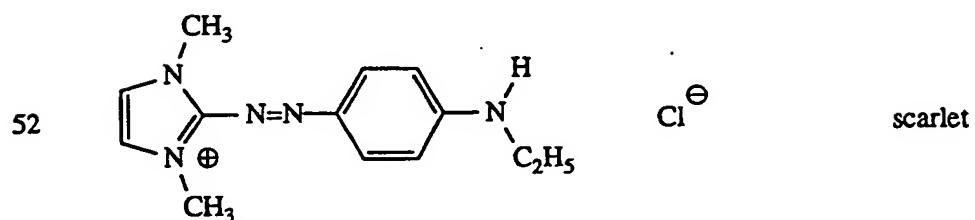
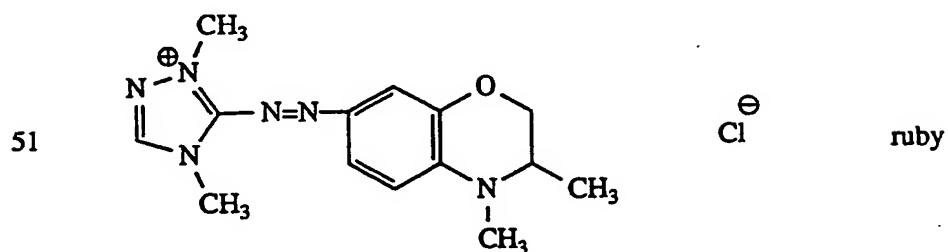
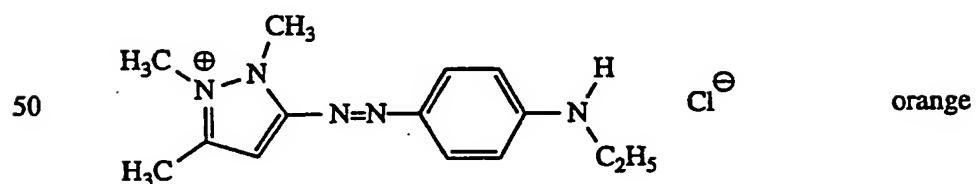
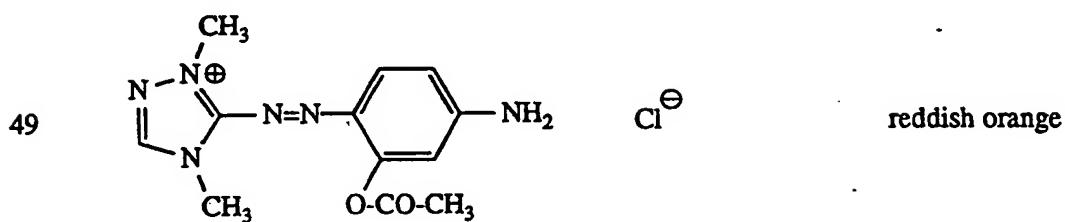
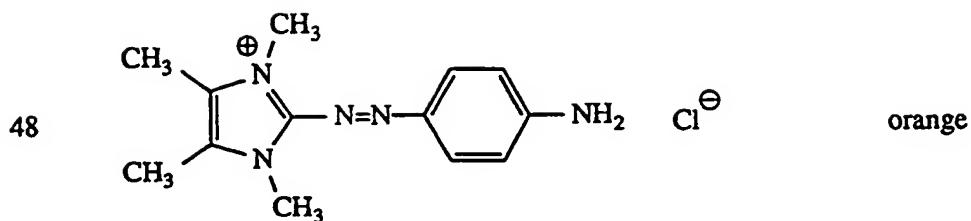
- 20 -



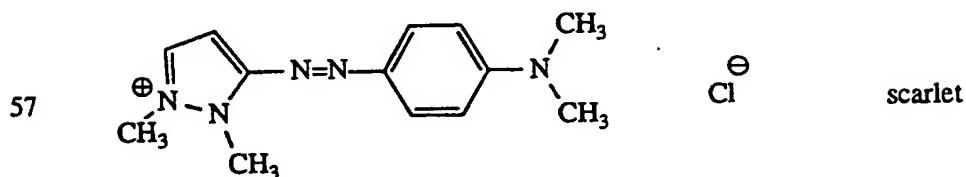
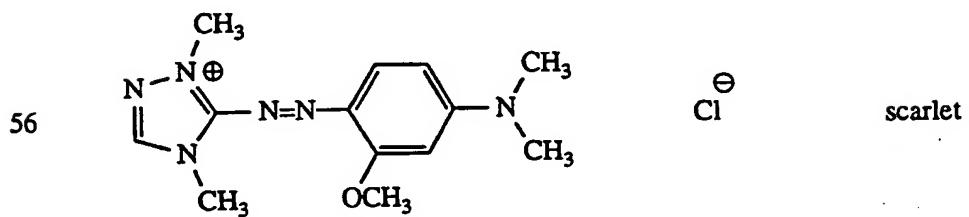
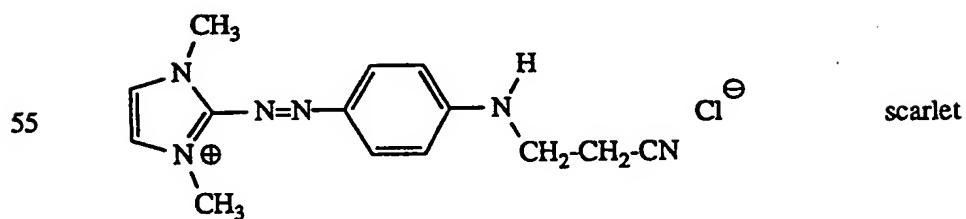
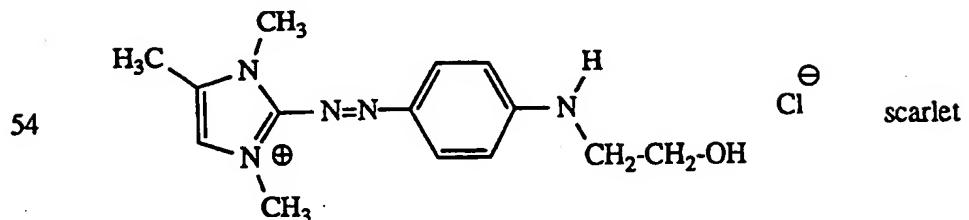
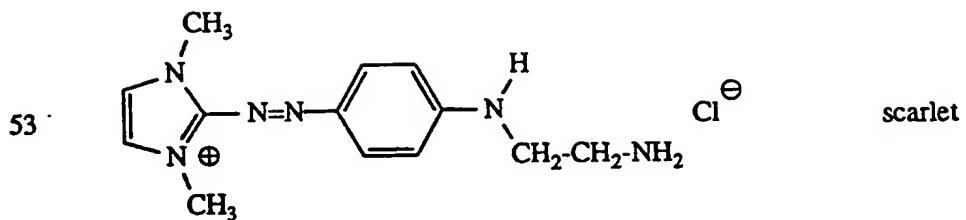
- 21 -



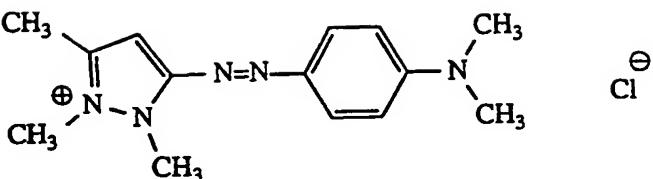
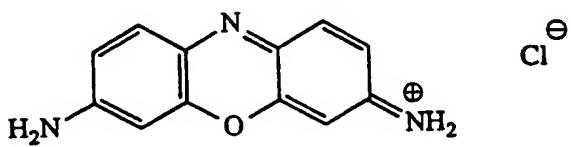
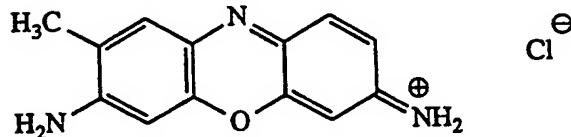
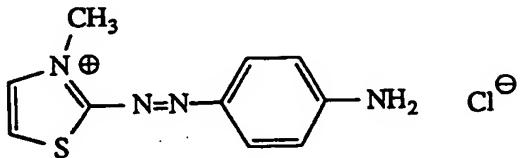
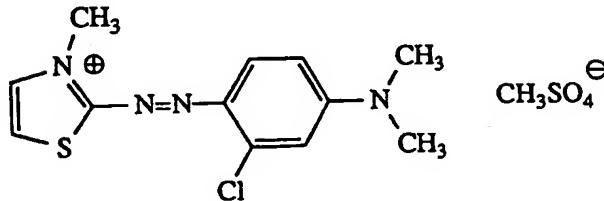
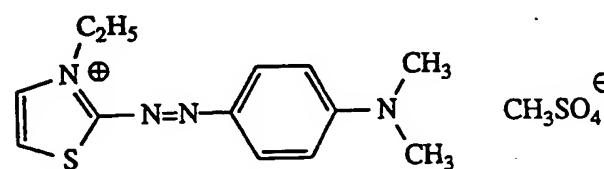
- 22 -



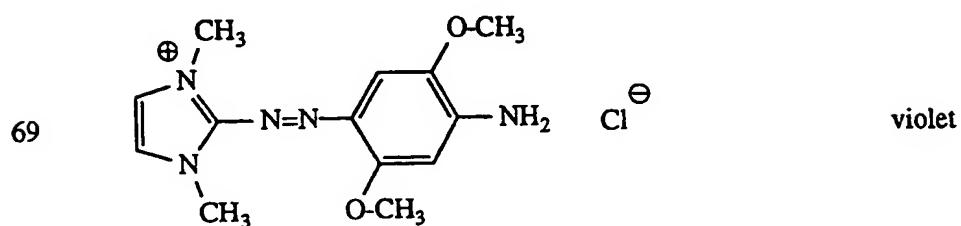
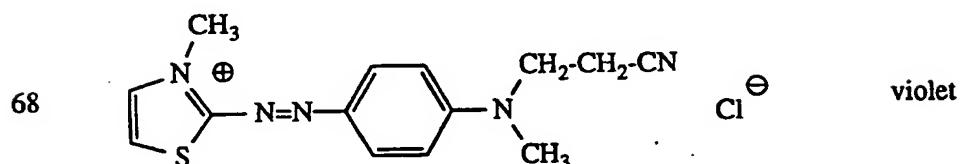
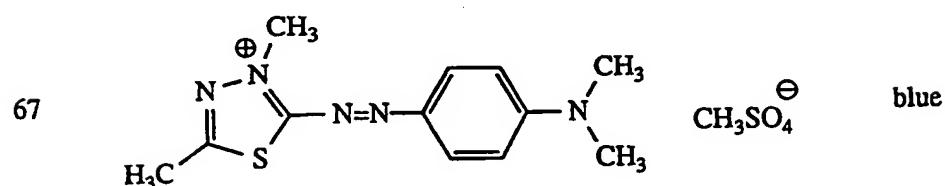
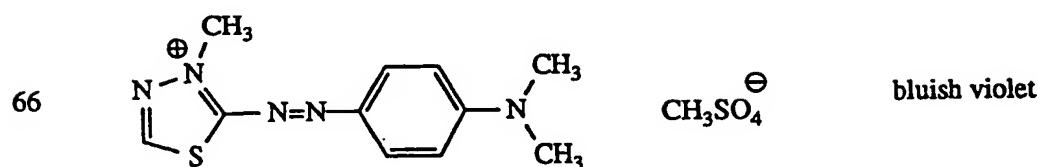
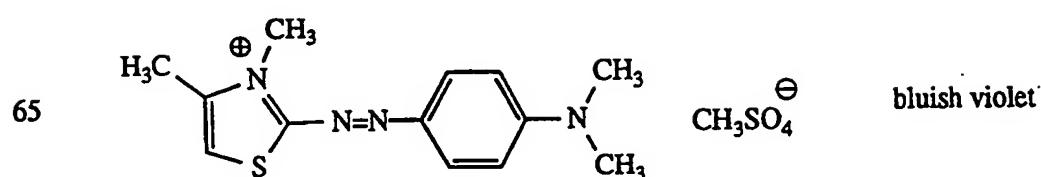
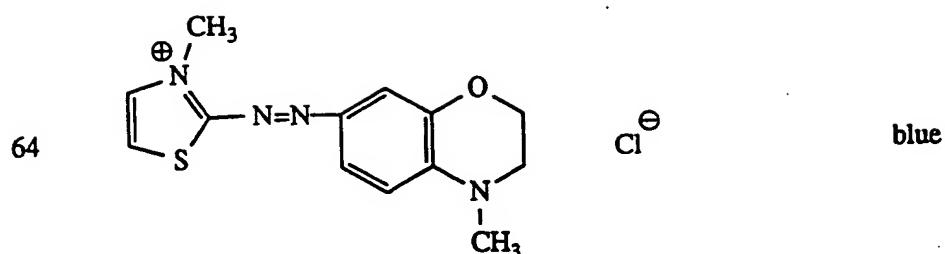
- 23 -



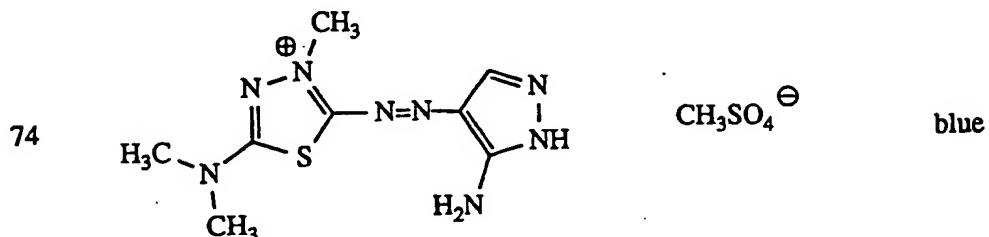
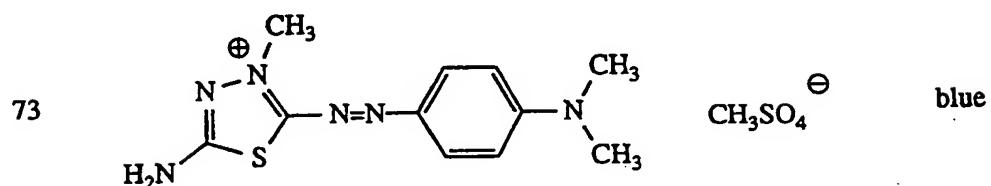
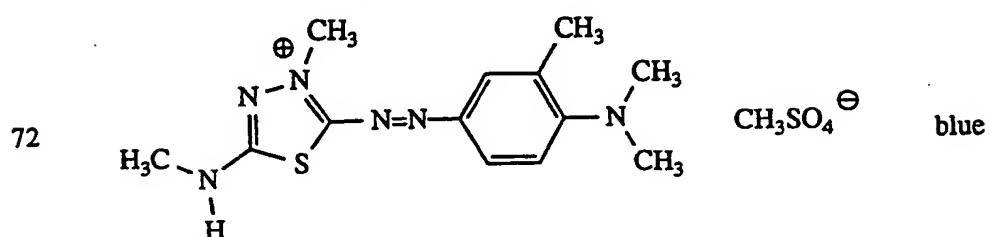
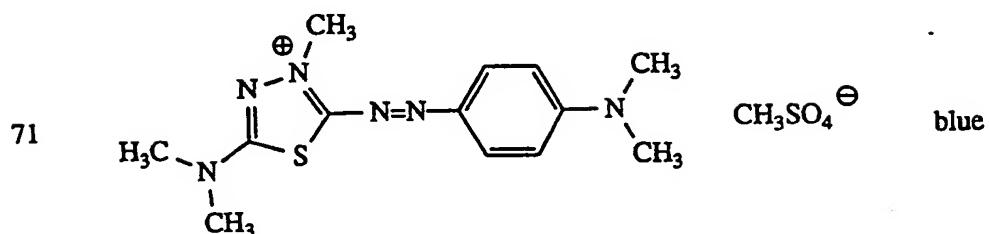
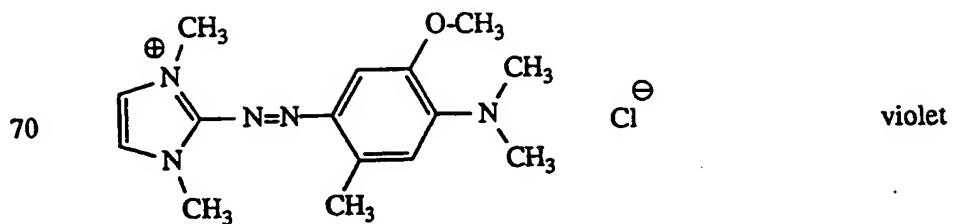
- 24 -

- 58  Cl<sup>⊖</sup> scarlet
- 59  Cl<sup>⊖</sup> violet
- 60  Cl<sup>⊖</sup> violet
- 61  Cl<sup>⊖</sup> violet
- 62  CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> blue
- 63  CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> blue

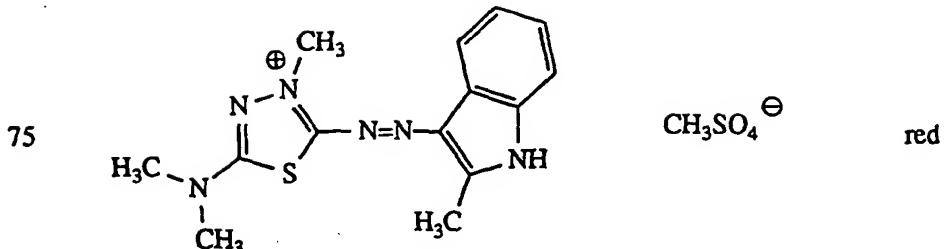
- 25 -



- 26 -



- 27 -



Example 76: A braided strand of blond, natural, untreated human hair is treated at 25°C for 5 minutes with a dye emulsion which has the same composition as the emulsion in Example 1 but contains as dyes 0.11 % of the dye of Example 4 and 0.10 % of the dye of Example 5. After the strand of hair has been thoroughly rinsed with water and dried, it has a deep violet colour with very good fastness properties.

Example 77: Example 76 is repeated with the dyes replaced by 0.08 % of the dye of Example 1 and 0.06 % of the dye of Example 5, affording a very brilliant green colouring on the hair.

Example 78: 0.02 % of the dye of Example 1 and 0.08 % of the dye of Example 5 are dissolved in a surfactant base comprising a 10 % aqueous solution of cocoamphoglycinate and this solution is used to dye a strand of bleached yak hair at room temperature for 5 minutes. A bright, brilliant turquoise shade is obtained on the hair.

Example 79: Blond, untreated human hair is treated for 20 minutes at room temperature with a dye emulsion which has the same composition as the emulsion in Example 1 but contains as dyes 0.2 % of the dye of Example 1, 0.1 % of the dye of Example 4 and 0.17 % of the dye of Example 6. Thorough rinsing and drying of the hair leaves a deep black colouring having good fastness properties.

Example 80: Example 79 is repeated with the dyes replaced by a dye mixture containing  
0.138 % of the dye of Example 2,  
0.082 % of the dye of Example 4 and  
0.026 % of the dye of Example 6,  
affording a chestnut brown colouring.

Example 81: Olive-coloured hair is obtained on repeating Example 79 with the following

- 28 -

dye mixture:

0.13 % of the dye of Example 2,  
0.006 % of the dye of Example 4 and  
0.032 % of the dye of Example 6.

Example 82: Example 81 is repeated with a dye mixture containing

0.01 % of the dye of Example 2,  
0.11 % of the dye of Example 4 and  
0.21 % of the dye of Example 6,

affording a dark navy colouring on the hair.

Example 83: A surfactant base comprising a 10 % aqueous solution of cocoamphoglycinate is used to dissolve

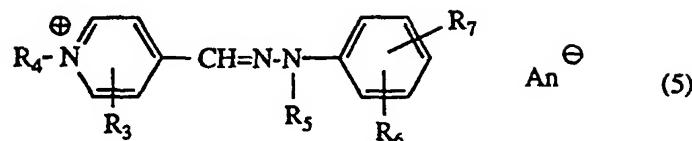
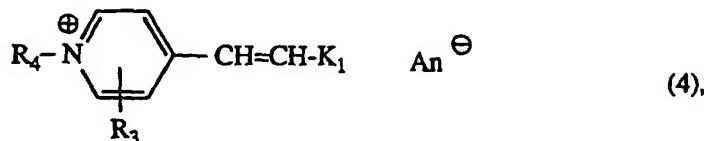
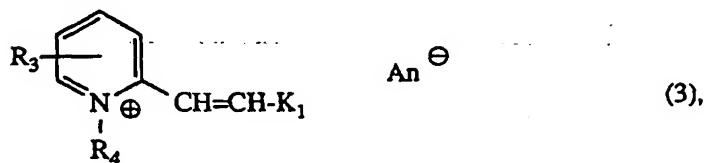
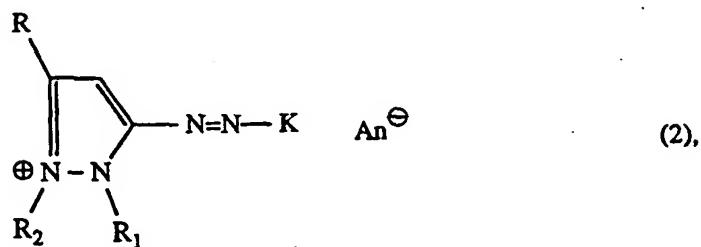
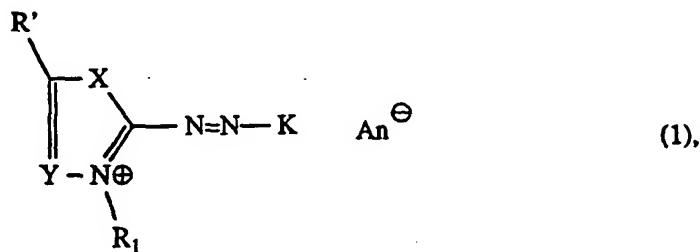
0.036 % of the dye of Example 1,  
0.034 % of the dye of Example 2 and  
0.06 % of the dye of Example 3

and this solution is used to treat a strand of bleached yak hair for 10 minutes at 25°C.

Rinsing and drying leaves a luminously orange dyeing having excellent light, shampooing and friction fastness properties.

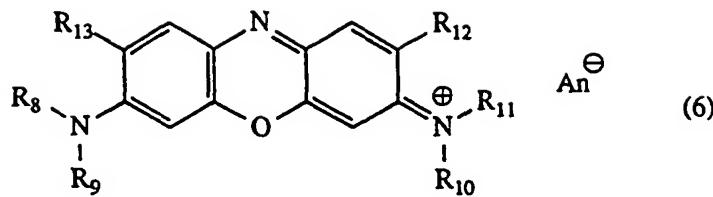
WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for dyeing keratin-containing fibres, which comprises treating the fibres with a dye of the formula



or

- 30 -



where

X is -O-, -S- or  $-\text{N}^+ \text{---}$ ,  
 $\text{R}_2$

Y is -CH=,  $-\text{C}=\text{R}_2$  or -N=,

R is hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl, Cl or nitro,

$\text{R}'$  is hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl, Cl, nitro, amino,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ monoalkylamino or di- $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkylamino,

$\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are each independently of the other unsubstituted or OH-,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkoxy-, halogen-, CN-, amino-,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ monoalkylamino- or di- $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkylamino-substituted  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl,

$\text{R}_3$  is hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl or CN,

$\text{R}_4$  is unsubstituted or OH- or CN-substituted  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl,

$\text{R}_5$  is hydrogen or  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl,

$\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are each independently of the other hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl or  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkoxy, or  $\text{R}_5$  and  $\text{R}_6$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or 6-membered ring,

$\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  and  $\text{R}_{11}$  are each independently of the others hydrogen or  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl, with the proviso that at least one of these 4 substituents is  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl and that not all four substituents are ethyl,

$\text{R}_{12}$  and  $\text{R}_{13}$  are each independently of the other hydrogen,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkyl or  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alkoxy,

K is the radical of a coupling component of the aniline or phenol series or the radical of a heterocyclic coupling component,

$\text{K}_1$  is the radical of an aromatic or heterocyclic amine, and

$\text{A}^\ominus$  is a colourless anion, with the proviso that, in the dyes of the formula (1), K is not a radical of N,N-dimethylaniline when X is  $-\text{N}^+ \text{---}$ , Y is -N= and R and  $\text{R}_1$  are each  $\text{CH}_3$

methyl.

- 31 -

2. A process according to claim 1, wherein the dye used has the formula (1) where R is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl.

3. A process according to either of claims 1 and 2, wherein the dye used has the formula (1) or (2) where R<sub>1</sub> is unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl.

4. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein the dye used has the formula (1) where R<sub>1</sub> is unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl.

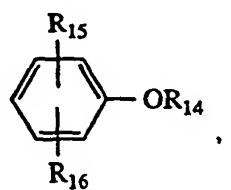
5. A process according to any one of claims 1 to 4, wherein the dye used has the formula (1) where X is  $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \\ R_2 \end{array}$ .



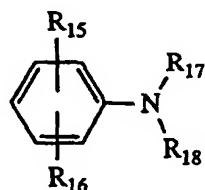
6. A process according to any one of claims 1 to 5, wherein the dye used has the formula (1) where X is  $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \\ R_2 \end{array}$  and Y is -CH=.



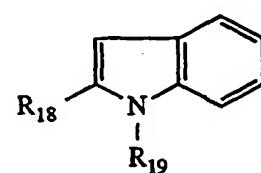
7. A process according to any one of claims 1 to 6, wherein the dye used has the formula (1) or (2) where K is the radical of a coupling component of the formula



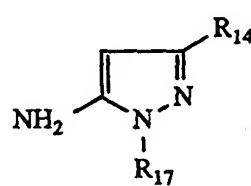
(7)



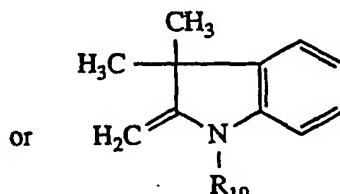
(8)



(9)



(10)



(11)

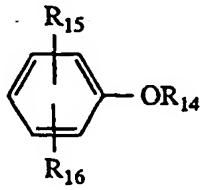
where

R<sub>14</sub> is hydrogen or unsubstituted or OH-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy-, halogen-, CN-, amino-,

- 32 -

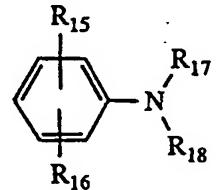
$C_1\text{-}C_4$ monoalkylamino- or di- $C_1\text{-}C_4$ alkylamino-substituted  $C_1\text{-}C_4$ alkyl,  
 $R_{15}$  and  $R_{16}$  are each independently of the other hydrogen,  $C_1\text{-}C_4$ alkyl,  $C_1\text{-}C_4$ alkoxy or  
halogen,  
 $R_{17}$  and  $R_{18}$  are each independently of the other hydrogen, unsubstituted or OH-,  
 $C_1\text{-}C_4$ alkoxy-, halogen-, CN-, amino-,  $C_1\text{-}C_4$ monoalkylamino- or  
di- $C_1\text{-}C_4$ alkylamino-substituted  $C_1\text{-}C_4$ alkyl, or  
 $R_{17}$  and  $R_{18}$  are together with the nitrogen atom joining them together a 5- or 6-membered  
ring, or  
 $R_{15}$  and  $R_{17}$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or  
6-membered ring, or  
 $R_{16}$  and  $R_{18}$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or  
6-membered ring, and  
 $R_{19}$  is hydrogen or unsubstituted or OH-,  $C_1\text{-}C_4$ alkoxy-, halogen-, CN-, amino-,  
 $C_1\text{-}C_4$ monoalkylamino- or di- $C_1\text{-}C_4$ alkylamino-substituted  $C_1\text{-}C_4$ alkyl.

8. A process according to claim 7, wherein the dye used has the formula (1) where K is the radical of a coupling component of the formula



(7)

or



(8)

where

$R_{14}$  is hydrogen or unsubstituted  $C_1\text{-}C_4$ alkyl,  
 $R_{15}$  and  $R_{16}$  are each independently of the other hydrogen,  $C_1\text{-}C_4$ alkyl,  $C_1\text{-}C_4$ alkoxy or  
halogen,  
 $R_{17}$  and  $R_{18}$  are each independently of the other hydrogen or unsubstituted  $C_1\text{-}C_4$ alkyl, or  
 $R_{17}$  and  $R_{18}$  are together with the nitrogen atom joining them together a pyrrolidine,  
piperidine, morpholine or piperazine ring, or  
 $R_{15}$  and  $R_{17}$  are together with the nitrogen and carbon atom joining them together a  
pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring, or  
 $R_{16}$  and  $R_{18}$  are together with the nitrogen and carbon atom joining them together a  
pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring, and

- 33 -

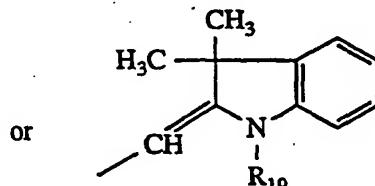
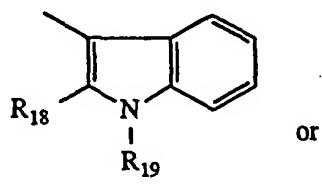
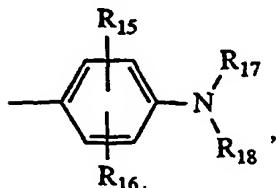
$R_{19}$  is hydrogen or unsubstituted  $C_1$ - $C_4$ alkyl.

9. A process according to claim 8, wherein the dye used has the formula (1) or (2) where  
 $K$  is the radical of a coupling component of the formula (7) or (8) where  
 $R_{14}$  is methyl or ethyl,  
 $R_{15}$  and  $R_{16}$  are each independently of the other hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy  
or chlorine,  
 $R_{17}$  and  $R_{18}$  are each independently of the other hydrogen, methyl or ethyl, and  
 $R_{19}$  is hydrogen, methyl or ethyl.

10. A process according to claim 1, wherein the dye used has the formula (3), (4) or (5)  
where  $R_3$  is hydrogen or methyl.

11. A process according to claim 1, wherein the dye used has the formula (3), (4) or (5)  
where  $R_4$  is unsubstituted or hydroxyl-substituted  $C_1$ - $C_4$ alkyl, in particular methyl.

12. A process according to claim 1, wherein the dye used has the formula (3) or (4) where  
 $K_1$  is the radical of an amine of the formula



where

$R_{15}$  and  $R_{16}$  are each independently of the other hydrogen,  $C_1$ - $C_4$ alkyl,  $C_1$ - $C_4$ alkoxy or  
halogen,

$R_{17}$  and  $R_{18}$  are each independently of the other hydrogen, unsubstituted or OH-,  
 $C_1$ - $C_4$ alkoxy-, halogen-, CN-, amino-,  $C_1$ - $C_4$ monoalkylamino- or  
di- $C_1$ - $C_4$ alkylamino-substituted  $C_1$ - $C_4$ alkyl, or

$R_{17}$  and  $R_{18}$  are together with the nitrogen atom joining them together a 5- or 6-membered  
ring, or

$R_{15}$  and  $R_{17}$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or

- 34 -

6-membered ring, or

$R_{16}$  and  $R_{18}$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or 6-membered ring, and

$R_{19}$  is hydrogen or unsubstituted or OH-,  $C_1$ - $C_4$ alkoxy-, halogen-, CN-, amino-,  $C_1$ - $C_4$ monoalkylamino- or di- $C_1$ - $C_4$ alkylamino-substituted  $C_1$ - $C_4$ alkyl.

13. A process according to claims 1 and 12, wherein the dye used has the formula (3) or (4) where  $K_1$  is the radical of an amine of the formula (12), (13) or (14) where

$R_{15}$  and  $R_{16}$  are each independently of the other hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy or chlorine, or

$R_{15}$  and  $R_{17}$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring,

$R_{17}$  and  $R_{18}$  are each independently of the other hydrogen, methyl or ethyl, and

$R_{19}$  is hydrogen, methyl or ethyl.

14. A process according to any one of claims 1, 10 and 11, wherein the dye used has the formula (5) where

$R_5$  is hydrogen or methyl and  $R_6$  and  $R_7$  are each independently of the other hydrogen,  $C_1$ - $C_2$ alkyl or  $C_1$ - $C_2$ alkoxy, or

$R_5$  and  $R_6$  are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring.

15. A process according to claim 1, wherein the dye used has the formula (6) where

$R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  and  $R_{11}$  are each independently of the others hydrogen or  $C_1$ - $C_2$ alkyl, with the proviso that at least one of these 4 substituents is  $C_1$ - $C_2$ alkyl and that not all four substituents are ethyl, and

$R_{12}$  and  $R_{13}$  are each independently of the other hydrogen,  $C_1$ - $C_2$ alkyl or  $C_1$ - $C_2$ alkoxy.

16. A process according to claim 1, wherein the dye used has the formula (1) where  $R'$  is hydrogen,  $C_1$ - $C_2$ alkyl, amino,  $C_1$ - $C_2$ monoalkylamino or di- $C_1$ - $C_2$ alkylamino.

17. A process for dyeing keratin-containing fibres, which comprises treating the fibres with a mixture of at least two cationic dyes having a delocalized positive charge and a cation weight below 300.

18. A process according to claim 17, wherein the fibres are treated with a mixture of at

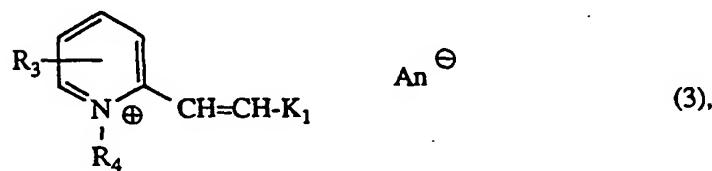
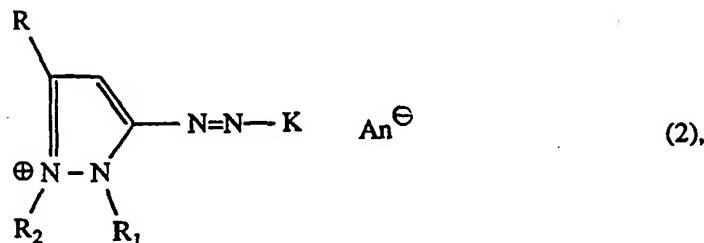
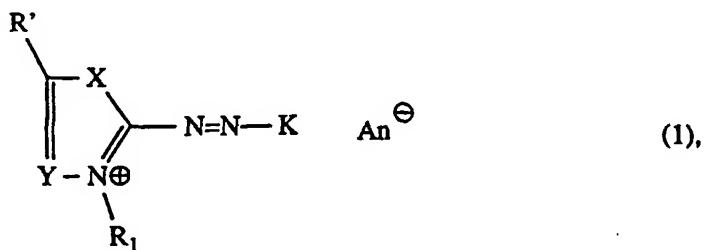
- 35 -

least two cationic dyes having a delocalized positive charge and a cation weight below 280.

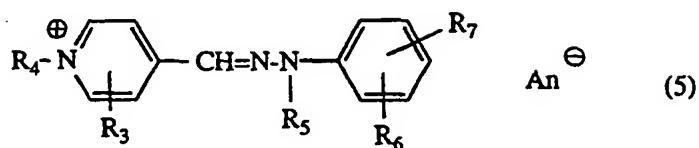
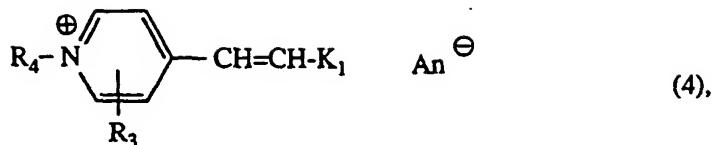
19. A process according to claim 18, wherein the fibres are treated with a mixture of at least three cationic dyes having a delocalized positive charge and a cation weight below 280.

20. A process according to claim 19, wherein the fibres are treated with a mixture of a yellow, a red and a blue cationic dye having a delocalized positive charge and a cation weight below 280.

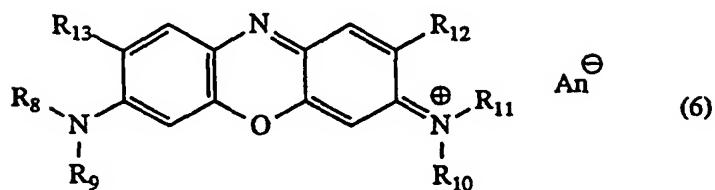
21. A process according to claim 17, wherein the fibres are treated with a mixture of at least two cationic dyes of the formulae



- 36 -



or



where

X is -O-, -S- or  $\begin{array}{c} \oplus \\ | \\ N \\ | \\ R_2 \end{array}$ ,

Y is -CH=,  $\begin{array}{c} -C= \\ | \\ R_2 \end{array}$  or -N=,

R is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, Cl or nitro,

R' is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, Cl, nitro, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>monoalkylamino or di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkylamino,

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each independently of the other unsubstituted or OH-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy-, halogen-, CN-, amino-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>monoalkylamino- or di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkylamino-substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl,

R<sub>3</sub> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl or CN,

R<sub>4</sub> is unsubstituted or OH- or CN-substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl,

R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl,

R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are each independently of the other hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy, or R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are together with the nitrogen and carbon atoms joining them together a 5- or 6-membered ring,

R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub> are each independently of the others hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl.

$R_{12}$  and  $R_{13}$  are each independently of the other hydrogen,  $C_1$ - $C_4$ alkyl or  $C_1$ - $C_4$ alkoxy,  
 $K$  is the radical of a coupling component of the aniline series or the radical of a  
heterocyclic coupling component,  
 $K_1$  is the radical of an aromatic or heterocyclic amine, and  
 $An^\ominus$  is a colourless anion.

22. A process according to any one of claims 1 to 21 for dyeing human hair.
23. A process according to any one of claims 1 to 21 for dyeing hairs of domestic animals.
24. A process for dyeing hairs of live animals and humans, which comprises using one of the processes of claims 1 to 21 together with colorimetric methods of measurement to obtain predetermined shades.
25. A cosmetic formulation for hair dyeing comprising at least one of the dyes of the formulae (1) to (6) as set forth in claim 1 and also further assistants.
26. A process for dyeing hairs on live animals and humans, which comprises using a mixture of at least two ready-prepared dyes of the formulae (1) to (6), preferably a mixture of a yellow, a red and a blue dye, together with colorimetric methods of measurement to obtain predetermined shades.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 94/02077

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**IPC 6 A61K7/13**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**IPC 6 A61K**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 140 205 (L'OREAL) 12 January 1973 -----	
A	FR,A,2 099 399 (L'OREAL) 10 March 1972 -----	
A	GB,A,1 211 801 (L'OREAL) 11 November 1970 -----	
A	GB,A,1 249 438 (GILLETTE) 13 October 1971 -----	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 24, 17 June 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 137149, 'Cosmetic preparations containing photosensitive colorants for skin and hair.' page 256 ;column 2 ; see abstract & JP,A,4 877 034 (NIHON) -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 1994

Date of mailing of the international search report

07.11.94

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/EP 94/02077

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2140205	12-01-73	BE-A- 784359 CA-A- 1021324 CA-A- 1020463 CH-A- 560539 DE-A- 2227214 GB-A- 1360562 LU-A- 63287 US-A- 3869454 US-A- 3985499 US-A- 4151162 LU-A- 64565		04-12-72 22-11-77 08-11-77 15-04-75 14-12-72 17-07-74 22-01-73 04-03-75 12-10-76 24-04-79 16-07-73
FR-A-2099399	10-03-72	AT-A,B 306246 AU-B- 451330 AU-A- 3186871 BE-A- 770720 CA-A- 989403 CH-A- 540048 CH-A- 546273 DE-A,B,C 2138209 GB-A- 1312745 LU-A- 61452 NL-A- 7110541 SE-B- 366757 US-A- 3824074 US-A- 3896117		15-02-73 01-08-74 01-02-73 31-01-72 18-05-76 28-09-73 28-02-74 03-02-72 04-04-73 10-02-72 02-02-72 06-05-74 16-07-74 22-07-75
GB-A-1211801	11-11-70	LU-A- 53050 DE-A,C 1794404 DE-A,C 1719377 FR-A- 1560664 GB-A- 1211802 US-A- 3578386		27-08-68 27-11-75 21-10-71 21-03-69 11-11-70 11-05-71
GB-A-1249438	13-10-71	NONE		
JP-A-4877034		NONE		

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  A61K 7/13		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/15765  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1996 (30.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04385  (22) Internationales Anmeldedatum: 8. November 1995 (08.11.95)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 44 40 957.5 17. November 1994 (17.11.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Dierath 57b, D-51399 Burscheid (DE).			
(54) Title: OXIDATION DYES			
(54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTTEL			
(57) Abstract			
Oxidation dyes that contain a developer-coupler combination of 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol or its salt with an organic or inorganic acid and 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol or its salt with an organic or inorganic acid are characterized by intensive blue finishes with high rubbing fastness.			
(57) Zusammenfassung			
Oxidationsfärbemittel, die 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwickler/Kupplerkombination enthalten, zeichnen sich durch intensive blaue Ausfärbungen mit großer Reibechtheit aus.			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NZ	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Oxidationsfärbemittel"

Die Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, die eine spezielle Entwickler/Kuppler-Kombination enthalten.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

...

- 2 -

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 und 4-Amino-3-methylphenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminohydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylenediaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere  $\alpha$ -Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinnomonomethylether, m-Phenylenediamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol und 2-Methylresorcin.

Eine bestimmte Entwicklerkomponente kann durch Kombination mit unterschiedlichen Kupplern auch sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden. Trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklerkomponente zu der Vielzahl natürlicher Farbnuancen zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige, natürlich wirkende Färbung zu erhalten. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Kuppler/Entwickler-Kombinationen. Dies trifft insbesondere auch auf den Blau-Bereich zu, wo die gängigen Farbstoffe häufig noch nicht ganz befriedigende Egalisiervermögen und Kaltwell- und Waschechtheiten aufweisen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Entwickler-Kuppler-Kombinationen im Blau-Bereich zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß eine spezielle Kombination aus einer bekannten Kupplerkomponente und einer bekannten Entwicklerkomponente zu dunkelblauen Färbungen hoher Brillanz führt, die sich zusätzlich durch gute Reibechtheit auszeichnen.

...

- 3 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäße Entwicklerkomponente ist bereits aus der deutschen Offenlegungsschrift 28 31 847 bekannt, auf die bezüglich der Herstellung dieser Verbindung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäße Kupplerkomponente ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 30 16-008 bekannt als Kupplerkomponente insbesondere für intensive Blautöne. Auch auf diese Druckschrift wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Keiner dieser Druckschriften ist aber irgendein Hinweis auf die erfindungsgemäße Kombination oder gar auf deren überaus vorteilhafte Eigenschaften zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Entwickler- und Kupplerkomponenten können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze, z.B. der Hydrochloride oder Hydrobromide, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander einge-

...

- 4 -

setzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Neben der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination können die Haarfärbemittel gewünschtenfalls weitere Kuppler- und/oder Entwicklerkomponenten enthalten, um spezielle Farbnuancen zu erhalten. Geeignete Verbindungen wurden bei der Diskussion des Standes der Technik bereits genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthraquinone oder Indophenole, wie z.B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitroblau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol 9 R, bekannten Verbindungen, in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos,

...

Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- Lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,

...

- 6 -

- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-OSO<sub>3</sub>H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen-glykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül, sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO(-)- oder -SO<sub>3</sub>(-)-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H- Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele

...

- 7 -

für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenlykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethyrammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow

...

Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil<sup>R</sup>-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid<sup>RS</sup> 18 erhältliche Stearyl amidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex<sup>R</sup> vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyl-dialkoxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat<sup>R</sup>100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl-Methyl-Gluceth-10-Hydroxypropyl-Dimonium-Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen wer-

...

den dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamido-propyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johanniskernmehl, Leinsamengummien, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Faktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,

- 10 -

- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöl, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylen glykol,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel

...

- 11 -

eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am menschlichen Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Mengen vorhandener Oxidationsmittel. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärbeln mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Das nachfolgende Beispiel soll den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

...

- 12 -

B e i s p i e l

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt  
[alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

Talgfettalkohol	17,0
Lorol®techn.1	4,0
Texapon®N 28 <sup>2</sup>	40,0
Dehyton®K3	25,0
Eumulgin®B 2 <sup>4</sup>	1,5
destilliertes Wasser	12,5

- 1 C<sub>12</sub>-18-Fettalkohol (HENKEL)
- 2 Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz;  
CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)
- 3 Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel  
 $R-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  (ca. 30 % Aktivsubstanz;  
CTFA-Bezeichnung Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)
- 4 Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-20)  
(HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

Cremebasis	50,0
Entwicklerkomponente	7,5 mmol
Kupplerkomponente	7,5 mmol
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Inhibitor)	1,0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0
konz. Ammoniaklösung ad pH 10	
Wasser	ad 100

...

- 13 -

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 %ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergraut aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 32 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ausfärbung mit der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination war dunkelblau. Die Reibechtheit der gefärbten Haare war groß.

Weiterhin wurden die Ausfärbungen von folgenden Haarfärbecrememulsionen gemäß oben genannter Basisrezeptur untersucht:

	B1	B2	B3
<b>Entwicklerkomponente:</b>			
2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol	7,5 mmol	7,5 mmol	7,5 mmol
<b>Kupplerkomponente:</b>			
2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol	7,5 mmol	7,5 mmol	7,5 mmol
<b>weitere Komponenten:</b>			
5-Amino-2-methyl-phenol	0,025	-	0,05
4-(N-2-Hydroxyethyl)-3-nitro-anilin	0,25	-	-
2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol	-	0,25	-
Resorcin	-	0,17	-
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	-	-	0,13
<b>Ausfärbung</b>	Magenta	Intensiv-braun	violett
			...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.
2. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten ist sind
3. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Entwicklerkomponenten und/oder mindestens eine weitere Kupplerkomponente enthalten ist
4. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.

...

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/04385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,41 22 748 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 14 January 1993 see the whole document ---	1-4
A	GB,A,2 168 727 (L'OREAL) 25 June 1986 see the whole document ---	1-4
A	EP,A,0 007 537 (WELLA AG) 6 February 1980 cited in the application see the whole document & DE,A,28 31 847 ---	1-4
A	DE,A,36 27 398 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 18 February 1988 see the whole document ---	1-4
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- 'a' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search  25 March 1996	Date of mailing of the international search report  10.04.96
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Paleislaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  Couckuyt, P

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte...al Application No  
PCT/EP 95/04385

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 039 030 (HENKEL KGAA) 4 November 1981 cited in the application see the whole document & DE,A,30 16 008 ---	1-4
A	EP,A,0 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3 November 1982 see the whole document ---	1-4
A	DE,A,38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12 April 1990 see the whole document ---	1-4
A	WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11 February 1988 see the whole document -----	1-4

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 95/04385	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4122748	14-01-93	JP-A-	5186319	27-07-93
GB-A-2168727	25-06-86	LU-A- AT-B- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A- FR-A,B JP-B- JP-A- NL-A- US-A-	85705 396550 903916 1258634 667389 3545371 2575067 6057648 61152620 8503442 4904275	17-07-86 27-09-93 20-06-86 22-08-89 14-10-88 03-07-86 27-06-86 03-08-94 11-07-86 16-07-86 27-02-98
EP-A-0007537	06-02-80	DE-A- AR-A- AT-T- AU-B- CA-A- WO-A- US-A-	2831847 223344 1732 530972 1128863 8000214 4840639	07-02-80 14-08-81 15-11-82 04-08-83 03-08-82 21-02-80 20-06-89
DE-A-3627398	18-02-88	NONE		
EP-A-0039030	04-11-81	DE-A- AT-T-	3016008 8497	29-10-81 15-08-84
EP-A-63736	03-11-82	DE-A- JP-C- JP-B- JP-A- US-A-	3115643 1590360 2016282 57183710 4838893	16-12-82 30-11-90 16-04-90 12-11-82 13-06-89
DE-A-3834142	12-04-90	NONE		
WO-A-8800823	11-02-88	DE-A- CA-A- EP-A,B JP-B- JP-T-	3625916 1300026 0258586 7023293 1500523	04-02-88 05-05-92 09-03-88 15-03-95 23-02-89

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 95/04385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8800823	US-A- 5021066	04-06-91	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/EP 95/04385

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> <b>IPK 6 A61K7/13</b>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchiertes Mindestpräzisstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationszeichen ) <b>IPK 6 A61K</b>		
Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisstoff gehörende Veröffentlichungen, sowie diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,41 22 748 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 14.Januar 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	GB,A,2 168 727 (L'OREAL) 25.Juni 1986 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	EP,A,0 007 537 (WELLA AG) 6.Februar 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,28 31 847 ---	1-4
A	DE,A,36 27 398 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 18.Februar 1988 siehe das ganze Dokument ---	1-4
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
1 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>25.März 1996</b>		Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts  <b>10.04.96</b>
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäischer Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl. Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Couckuyt, P</b>

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Intern	unter Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385	

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der im Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 039 030 (HENKEL KGAA) 4.November 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,30 16 008 ---	1-4
A	EP,A,0 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3.November 1982 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	DE,A,38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12.April 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11.Februar 1988 siehe das ganze Dokument -----	1-4

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern	nares Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-4122748	14-01-93	JP-A- 5186319		27-07-93
GB-A-2168727	25-06-86	LU-A- 85705 AT-B- 396550 BE-A- 903916 CA-A- 1258634 CH-A- 667389 DE-A- 3545371 FR-A,B 2575067 JP-B- 6057648 JP-A- 61152620 NL-A- 8503442 US-A- 4904275		17-07-86 27-09-93 20-06-86 22-08-89 14-10-88 03-07-86 27-06-86 03-08-94 11-07-86 16-07-86 27-02-90
EP-A-0007537	06-02-80	DE-A- 2831847 AR-A- 223344 AT-T- 1732 AU-B- 530972 CA-A- 1128863 WO-A- 8000214 US-A- 4840639		07-02-80 14-08-81 15-11-82 04-08-83 03-08-82 21-02-80 20-06-89
DE-A-3627398	18-02-88	KEINE		
EP-A-0039030	04-11-81	DE-A- 3016008 AT-T- 8497		29-10-81 15-08-84
EP-A-63736	03-11-82	DE-A- 3115643 JP-C- 1590360 JP-B- 2016282 JP-A- 57183710 US-A- 4838893		16-12-82 30-11-90 16-04-90 12-11-82 13-06-89
DE-A-3834142	12-04-90	KEINE		
WO-A-8800823	11-02-88	DE-A- 3625916 CA-A- 1300026 EP-A,B 0258586 JP-B- 7023293 JP-T- 1500523		04-02-88 05-05-92 09-03-88 15-03-95 23-02-89

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur sieben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/04385

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-8800823	US-A- 5021066	-----	04-06-91